

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-080271

(43)Date of publication of application : 13.03.1992

(51)Int.Cl.

C09D 9/00

C09D 9/04

(21)Application number : 02-190582

(71)Applicant : YUSHIRO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1990

(72)Inventor : TOMIHARI HIROMICHI
MUTO MASAKI
MASUMOTO TAKENAO

(54) DETERGENT FOR REMOVING PROTECTIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a detergent for easily removing a protective film from the surface of an automobile body even when it is large and is stored for a long time by mixing a water-soluble amine with a polyalcohol derivative or an alcohol, a sequestering agent and water.

CONSTITUTION: A detergent comprising a water-soluble amine (A), a polyalcohol derivative or an alcohol (B), a sequestering agent (C) and water (D). This detergent is used by diluting it with water 2 to 20-fold and can exhibit satisfactory performance when diluted if it has the following composition in an undiluted state: a component A content of 10-30pts.wt., a component B content of 3-15pts. wt., a component C content of 1-10pts.wt., a component D content of 45-86pts.wt. and an anionic surfactant content of 0.1-5pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-80271

⑮ Int. Cl.⁵C 09 D 9/00
9/04

識別記号

P S S
P S U

庁内整理番号

7211-4 J
7211-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)3月13日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑮ 発明の名称 保護塗膜の除去用洗浄剤

⑯ 特 願 平2-190582

⑰ 出 願 平2(1990)7月20日

⑱ 発 明 者 富 張 弘 道 神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社
内⑱ 発 明 者 武 藤 正 樹 神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社
内⑱ 発 明 者 枅 本 剛 直 神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社
内⑲ 出 願 人 ユシロ化学工業株式会 東京都大田区千鳥2丁目34番16号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 井坂 實夫

明 細 書

1. 発明の名称

保護塗膜の除去用洗浄剤

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 水溶性アミン、

(B) 多価アルコール誘導体又はアルコール、

(C) 金属イオン封鎖剤および

(D) 水

からなることを特徴とする保護塗膜の除去用洗浄剤。

(2) (A) 水溶性アミンの含有量が10～30重量部、

(B) 多価アルコール誘導体又はアルコールの含有量が3～15重量部、

(C) 金属イオン封鎖剤の含有量が1～10重量部、および

(D) 水の含有量が45～86重量部

からなることを特徴とする請求項1に記載の保護塗膜の除去用洗浄剤。

(3) 水溶性アミンの一部が濃アンモニア水、水酸

化カリウム、水酸化ナトリウム及びケイ酸塩から選ばれる1種又は2種以上のもので置換された請求項1または2に記載の保護塗膜の除去用洗浄剤。

(4) 請求項1に記載の洗浄剤に、さらに

(E) アニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤

を添加したことを特徴とする保護塗膜の除去用洗浄剤。

(5) アニオン界面活性剤またはノニオン界面活性剤の含量が0.1～5重量部であることを特徴とする請求項4に記載の保護塗膜の除去用洗浄剤。

(6) 水溶性アミンの一部が濃アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム及びケイ酸塩から選ばれる1種又は2種以上のもので置換された請求項4または5に記載の保護塗膜の除去用洗浄剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は保護塗膜の除去用洗浄剤（以下の記述においては、単に『洗浄剤』と記載する。）に関する。さらに詳しくいえば本発明は、自動車等の大型車輛が長期間保管された後にも、車体表面の保護塗膜を容易に除去することができる洗浄剤に関するものである。

〔従来の技術〕

自動車、オートバイ、農業用耕耘機等の大型車輛は、組み立て完成後の保管ならびに輸送中に外板塗装面を保護するため、水溶性アクリル樹脂等の水溶性樹脂系保護塗料（例えば、特公昭55-50517号公報に開示された保護用組成物）が塗布される。この保護塗料が形成した保護塗膜を除去するには、従来は洗浄剤として、加温した希アルカリ水溶液をスプレーするか、又は塗布して保護塗膜を希アルカリ水溶液に溶解させて除去する方法が行われている。しかし、上記洗浄剤を適用することができる時期は、組み立て完成後の車

処理の問題がある。

上記のように、保護塗膜の除去技術においては、長期間経過した保護塗膜に対しても高洗浄性を維持しながら引火の危険性がなく、人体に対して安全で、かつ、排水処理性にも問題がない洗浄剤は見いだされていないのが実状である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、前記の問題点のない洗浄剤を提供することを目的とする。換言すれば、次のような性質をもつ洗浄剤を提供することを目的とする。

- (1) 自動車等の外板保護塗料を塗布してから長期間経過した後でも高洗浄性を維持する。
- (2) 引火の危険性がない。
- (3) 人体に対して安全である。
- (4) 排水処理性にも問題がない。

〔問題点を解決するための手段〕

発明者らは、保護塗料が長期間経過した後の塗料皮膜の劣化について詳細に調べた結果、塗料皮膜が局部的に架橋反応を起こすこと、及びポリマー中の酸基が土砂や水などによりカルシウム、

輛外板に保護塗料を塗布してから1～2週間程度経過した場合であり、それ以上経過すると保護塗膜を除去できなくなる。自動車は完成された後、2～3ヶ月屋外に保管され、輸出される自動車は海上輸送の期間を加えると、地域によっては6ヶ月以上も屋外に置かれる場合が多い。このように長期間にわたって屋外に暴露された保護塗膜は、熱、紫外線、土砂又は水等の影響を受けて劣化し、アルカリ水での除去性は極端に低下する。

このように除去性不良となった保護塗膜を除去する方法としては、例えば特公昭52-24926号公報に開示されたアルコール系のような有機溶剤系の塗料剥離剤で保護塗膜を拭き取り除去する方法がある。しかし、有機溶剤系塗料剥離剤では、少量の除去作業はできるけれども、大量の除去作業を行うには、工数および/または時間がかかりすぎて、非効率で不経済となる。さらに、有機系塗料剥離剤を多量に使用する場合には、引火の危険性や人体に対する安全性の問題、また、除去時に水洗を併用するため排水の

マグネシウムなどの金属塩となることによって、単一のアルカリ水で除去できなくなることを突き止めた。この知見を基礎として、除去における洗浄性能に及ぼす洗浄剤の成分、組成等について鋭意研究した結果、特定の水溶性アミン、多価アルコール誘導体又はアルコール、特定の界面活性剤及び金属イオン封鎖剤を含有する組成物が洗浄剤として、優れた性能、特に優れた洗浄性能を示すことを見いだして、2種の洗浄剤を完成するに至った。

すなわち、第1発明の洗浄剤は、

- (A) 水溶性アミン、
- (B) 多価アルコール誘導体又はアルコール、
- (C) 金属イオン封鎖剤および
- (D) 水

からなることを特徴とする洗浄剤である。この洗浄剤の好適例は、

- (A) の含有量が10～30重量部、
- (B) の含有量が3～15重量部、
- (C) の含有量が1～10重量部及び

(D)の含有量が45～86重量部であるものである。

第2発明の洗浄剤は、

- (A) 水溶性アミン、
- (B) 多価アルコール誘導体又はアルコール、
- (C) 金属イオン封鎖剤、
- (D) 水および
- (E) アニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤

からなることを特徴とする洗浄剤である。この洗浄剤の好適例は、

- (A)の含有量が10～30重量部、
- (B)の含有量が3～15重量部、
- (C)の含有量が1～10重量部、
- (D)の含有量が45～86重量部及び
- (E)の含有量が0.1～5重量部であるものである。

第1発明および第2発明において、水溶性アミンの一部を濃アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム及びケイ酸塩から選ばれる1種又

は2種以上のもので置換することもできる。

(水溶性アミン)

前記の水溶性アミンとしては、

ジエチルアミン、
トリエチルアミン、
エチレンジアミン、
モノエタノールアミン、
ジエタノールアミン、
2-アミノ-2-メチルプロパノール、
モルホリン、
アミノエチルエタノールアミン、
ジメチルエタノールアミン、
ジエチルエタノールアミン等を用いることができる。特にモノエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、モルホリンが効果的で好ましい。

(多価アルコール誘導体又はアルコール)

前記の多価アルコール誘導体としては、

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、

エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、

エチレングリコールイソプロピルエーテル、

エチレングリコールモノエチルエーテル、

エチレングリコールモノブチルエーテル、

ジエチレングリコールモノメチルエーテル、

プロピレングリコールモノメチルエーテル、

プロピレングリコールモノエチルエーテル、及び

プロピレングリコールモノブチルエーテル等を用

いることができる。

また、上記のアルコールとしては、炭素原子数が1～3の飽和1価アルコールを用いるが、特にエタノール、n-プロパノールおよびイソプロパノールが望ましい。

(金属イオン封鎖剤)

前記の金属イオン封鎖剤としては、

エチレンジアミン四酢酸塩、

縮合リン酸塩、

ジヒドロキシエチルグリシン、

グルコン酸、

クエン酸、

酒石酸、

ニトリロ三酢酸塩、

N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N、

N', N''-トリアセテート、

ジエチレントリアミンペンタ酢酸塩、

トリエチレンテトラミン六酢酸塩、

ヒドロキシエチルイミノ二酢酸塩、

ジヒドロキシエチルグリシン等を用いることがで

きる。特に、エチレンジアミン四酢酸塩、ジエチ

レントリアミンペンタ酢酸塩、トリエチレンテト

ラミン六酢酸塩が好ましい。

(界面活性剤)

前記の界面活性剤としては、

脂肪酸石けん、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、

リン酸塩等のアニオン界面活性剤、および

ポリオキシエチレン系、多価アルコール系、アル

キロール系等のノニオン界面活性剤

を用いることができる。

(必須成分の含有割合)

この明細書に記載の洗浄剤は、後述するように使用時に水で2ないし20倍に希釈して使用されるが、未だ希釈されていない状態において、下記の含有割合を保持すれば、希釈された時において満足な性能を発揮する。

- (A) 水溶性アミンの含有量が10～30重量部、
- (B) 多価アルコール誘導体又はアルコールの含有量が3～15重量部、
- (C) 金属イオン封鎖剤の含有量が1～10重量部、
- (D) 水の含有量が45～86重量部、
- (E) アニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤の含有量が0.1～5重量部。

水溶性アミンの含有量が10重量部未満では、保護塗膜の除去性が悪くなり、30重量部を越えると、塗装面に対して悪影響があるばかりでなく、人体に対しても良くない。

多価アルコール誘導体又はアルコールの含有量が3重量部未満では、保護塗膜の優れた除去性能

が得られず、15重量部を越えると、引火性および廃水処理性が問題となる。

金属イオン封鎖剤の含有量が1重量部未満では、保護塗膜の除去性に効果がなく、10重量部を越えると、廃水処理性が問題となる。

界面活性剤は、保護塗膜除去後の水洗性を改善する作用をし、その含有量が5重量部を越えると、除去後の水洗性が良くなり、かえって廃水処理性が低下するので好ましくない。

(その他の任意成分)

本発明の洗浄剤には、必要に応じてベンゾトリアゾール、メタケイ酸塩などの防食添加剤、シリコンオイル系消泡剤等を任意成分として用いることができる。

(製造方法及び使用方法)

本発明の洗浄剤は、上記の必須成分及び任意成分を常法により混合溶解することにより、容易に製造することができる。

また、本発明の洗浄剤を使用する場合には、水で2～20倍に希釈した希釈液を保護塗料の塗膜

の上に塗布した後、水洗することによって保護塗料の塗膜を除去することができる。

[実施例]

次に、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、下記の実施例及び比較例は、何ら本発明を制限するものではない。

第1表には本発明の実施例及び比較例の組成を示す。なお、組成に関する数値は重量部を示す。

第 1 表 (1)

成 分	実 施 例		
	1	2	3
モノエタノールアミン	25	20	15
メタケイ酸ナトリウム			3
エチレングリコールモノブチルエーテル		5	
プロピレングリコールモノブチルエーテル	10		
ジエチレングリコール			

モノメチルテル			5
エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5		2
ジエチレントリアミンペンタ酢酸五ナトリウム		3	
界面活性剤 A (注 1.)			1.7
水	60	72	73.3
合 計	100	100	100

第 1 表 (2)

成 分	実 施 例		
	4	5	6
モノエタノールアミン	10		
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール		20	20
アンモニア水	2		
メタケイ酸ナトリウム	2		
エチレングリコールモノブチルエーテル		10	10

ジエチレングリコール モノメチルエーテル	3		
エタノール	5		
エチレンジアミン四酢 酸四ナトリウム		5	5
クエン酸	2		
界面活性剤 C (注 3)		0.5	0.5
水	76	64.5	64.5
合 計	100	100	100

第 1 表 (3)

成 分	実 施 例		
	7	8	9
2-アミノ-2-メチ ル-1-プロパノール	15		
モルホリン		30	10
水酸化カリウム			2
水酸化ナトリウム	3		
エチレングリコールモ ノブチルエーテル			3

プロピレングリコール モノブチルエーテル	3		
ジエチレングリコール モノメチルエーテル		15	
イソプロピルアルコー ル	2		
エチレンジアミン四酢 酸四ナトリウム		10	1
ジエチレントリアミン ペンタ酢酸五ナトリウ ム	2		
界面活性剤 A (注 1)			1.7
界面活性剤 B (注 2)	10		
水	65	45	82.3
合 計	100	100	100

第 1 表 (4)

成 分	実施例	比較例
	10	1
モノエタノールアミン		25

モルホリン	20	
プロピレングリコール モノブチルエーテル	5	10
エチレンジアミン四酢 酸四ナトリウム		0.1
ジエチレントリアミン ペンタ酢酸五ナトリウ ム	2	
界面活性剤 C (注 3)	0.9	
ベンゾトリアゾール	0.1	
水	72	64.9
合 計	100	100

第 1 表 (5)

成 分	比 較 例		
	2	3	4
モノエタノールアミン		20	20
アンモニア水	20		
メタケイ酸ナトリウム		5	
エチレングリコールモ			

ノブチルエーテル	10		
イソプロピルアルコー ル	10		
エチレンジアミン四酢 酸四ナトリウム		0.1	
ジエチレントリアミン ペンタ酢酸五ナトリウ ム			3
界面活性剤 A (注 1)	1.7		5
水	58.3	74.9	72
合 計	100	100	100

(注 1) 第 2 級アルカンスルホネート、

有効成分：60 重量%、

商品名「HOSTAPURSAS60」

ヘキスト社製

(注 2) アルキルジフェニルエーテルジスルホ

ン酸ナトリウム、

有効成分：30 重量%、商品名「サン

デットAL」三洋化成工業製

(注3) ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (エチレンオキシド付加モル数は、10モル)

(性能試験)

本発明の洗浄剤の性能を明らかにするために、第1表の組成物を水で希釈した試料液で以下の性能試験を行った。

試験項目及び試験条件を以下に記し、結果を第2表に示す。

(1) 対塗料性 A

洗浄剤に塗装板 (100×300mm) の縦半分を浸漬し、50℃で60分間保持した後、水洗、風乾し、次いで40℃の純水に240時間浸漬する。塗装板を引き上げ、水洗風乾して、浸漬部分と未浸漬部分の塗装表面状態を観察比較した。

評価は次の基準に従って表記した。

○：塗装面に何ら異状のないもの

○：浸漬面と未浸漬面との境界にわずかな色相差があるもの

ブチルメタクリレート	8.0重量部
メチルアクリレート	5.0重量部
エチルアクリレート	4.0重量部
アクリル酸	3.0重量部
イソプロピルアルコール	3.4重量部
濃アンモニア水	1.0重量部
ラウリルメルカプタン	0.5重量部
酸性亜硫酸ナトリウム	0.1重量部
水	75.0重量部

(3) 対部品用塗料性

ABS樹脂製の自動車部品に慣用的に塗装されているアクリルラッカー塗料 (シルバーメタリック) を、ABS樹脂板に、乾燥膜厚が10～20μmになるように塗布し、60℃で30分間乾燥した試験板を対塗料性Aと同様に試験した。

(4) 除去性 A

対塗料性Aと同じ塗装板に、対塗料性Bの試験で使用した水溶性アクリル樹脂系保護塗料を塗布し、80℃で24時間乾燥した塗装板を試験片とし、洗浄剤をスポンジに含浸させ、保護塗料の皮

×：塗装面に変色、膨れ、光沢低下、軟化等の塗膜欠陥を生じたもの

前記塗装板は、化成処理した鋼板に自動車工業で一般に使われる上塗り塗料である熱硬化性アクリルエナメル (黒色) を、乾燥膜厚が30～50μmの厚さになるように塗布し、140℃で30分間焼き付けした塗装板を使用した。

(2) 対塗料性 B

対塗料性Aと同じ塗装板に、保護塗料を10～20μmの厚さとなるように塗布し、夏期に沖縄県で4ヵ月間屋外暴露したものを、対塗料性Aと同様に試験した。なお、除去用洗浄剤に浸漬されない部分は、40℃のイソプロピルアルコール中に5分間浸漬して保護塗料を除去したものを評価の対象とした。

上記保護塗料は、水溶性アクリル系樹脂であって、乾燥皮膜の耐水性が良いといわれる塗料、すなわち下記のことを重合させた組成物を使用した。

○水溶性アクリル系樹脂保護塗料の配合割合

膜表面を軽く5回こすった後、2分間放置した。次いで水道水を用いて水洗し、風乾した後の保護塗料皮膜の除去状態を観察評価した。

評価は次の基準に従って表記した。

○：完全に保護塗料皮膜が除去できたもの

○：わずかに一部保護塗料皮膜が残ったもの

△：保護塗料皮膜が薄く相当に残ったもの

×：保護塗料皮膜がほとんど除去できないもの

(5) 除去性 B

対塗料性Bと同様に、夏期に沖縄県で4ヵ月間屋外暴露した保護塗料を塗布した塗装板を、試験片として除去性Aと同様に除去性試験を行った。

(6) 除去作業性

濃紺メタリック塗装の1,800ccクラスの自動車に、対塗料性Bの試験で使用した水溶性アクリル樹脂系保護塗料を、乾燥膜厚が10～20μmとなるように塗布し、屋外に1ヵ月間暴露した後、本発明の洗浄剤の水希釈液4ℓをじょうろで均一に塗布し、2分後に残った洗浄剤を浸した

スポンジで保護塗料皮膜表面をこすり、次いで水道水 150ℓ で水洗した。この除去作業に要した時間を調べ、次の基準に従って表記した。

- ：作業時間 20 分以内で保護剤が完全に除去できた
- ：作業時間 30 分以内で保護剤が完全に除去できた
- △：作業時間 30 分以内で保護剤が一部除去できなかった
- ×：作業時間 30 分以上で保護剤の相当部分が残った

(7) 除去排水の廃水処理性

除去作業で発生した除去排水（希釈洗浄剤＋水洗水）を採取して、以下の手順で廃水処理を行い、処理水の透視度及び COD を測定した。

[廃水処理の手順]

イ. pH 調整：

20% 硫酸で pH = 7 に調整

ロ. 凝集剤の添加：

硫酸バンドを添加し、その濃度を 2,000

ppm とした。

ハ. pH 調整：

20% 炭酸ナトリウムで pH = 6～8 に調整

ニ. 凝集助剤の添加：

高分子凝集助剤「ハイモロック AP107」

を添加し、その濃度を 2 ppm とした。

なお、透視度及び COD の測定は、JIS K 0102-9 及び JIS K 0102-17 に準じた。

(8) 臭気

除去作業中の除去剤の臭気を評価した。

○：臭気問題なし、

△：臭気あり、

×：臭気強く作業に問題あり

(以下余白)

第 2 表 (1)

	実 施 例		
	1	2	3
希釈倍率	10	10	8
対塗料性 A	○	○	○
対塗料性 B	○	○	○
対部品塗料性	○	○	○
除去性 A	○	○	○
除去性 B	○	○	○
除去作業性	○	○	○
廃水処理性			
透視度	30 以上	30 以上	30 以上
COD (ppm)	210	160	160
臭 気	○	○	○

(以下余白)

第 2 表 (2)

	実 施 例		
	4	5	6
希釈倍率	5	10	3
対塗料性 A	○	○	○
対塗料性 B	○	○	○
対部品塗料性	○	○	○
除去性 A	○	○	○
除去性 B	○	○	○
除去作業性	○	○	○
廃水処理性			
透視度	30 以上	30 以上	30 以上
COD (ppm)	160	190	190
臭 気	△	△	△

(以下余白)

第 2 表 (3)

	実 施 例		
	7	8	9
希釈倍率	5	15	5
対塗料性 A	○	○	○
対塗料性 B	○	○	○
対部品塗料性	○	○	○
除去性 A	○	○	○
除去性 B	○	○	○
除去作業性	○	○	○
廃水処理性			
透視度	30	30	30
COD (ppm)	190	180	180
臭 気	○	○	○

第 2 表 (4)

	実施例	比 較 例	
	10	1	2
希釈倍率	2	5	10
対塗料性 A	○	○	○

廃水処理性		
透視度	30	30
COD (ppm)	120	120
臭 気	○	○

比較例の組成物は、除去性 B が不良であることが第 2 表から理解できる。

〔発明の効果〕

本発明の洗浄剤は、下記の効果を奏する。

- (1) 自動車等の外板保護塗料を塗布して長期間経過した後の塗膜に対しても優れた洗浄性能を発揮する。
- (2) 引火の危険性がない。
- (3) 人体に対して安全である。
- (4) 排水処理性にも問題を生じない。
- (5) 除去作業の効率化を図ることが可能となる。

代理人 弁理士 井坂實夫

対塗料性 B	○	○	○
対部品塗料性	○	○	○
除去性 A	○	○	○
除去性 B	○	×	×
除去作業性	○	△	△
廃水処理性			
透視度	30	30	30
COD (ppm)	180	180	120
臭 気	○	○	×

第 2 表 (5)

	比 較 例	
	3	4
希釈倍率	5	10
対塗料性 A	○	○
対塗料性 B	○	○
対部品塗料性	○	○
除去性 A	○	○
除去性 B	×	×
除去作業性	△	△